





Hydrophilized base material and recording material produced therefrom

Patent number: DE4423140
Publication date: 1996-01-04
Inventor: BRENK MICHAEL DR (DE); EICHHORN MATHIAS DR (DE); ELSAESER ANDREAS DR (DE)
Applicant: HOECHST AG (DE)
Classification:
- international: G03F7/09
- european: B41N3/03P
Application number: DE19944423140 19940701
Priority number(s): DE19944423140 19940701

Also published as:

 EP0689941 (A1)
 US5637441 (A1)
 JP8058264 (A)
 EP0689941 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE4423140

Abstract of corresponding document: **US5637441**

A mechanically and/or electrochemically grained and optionally anodized base material composed of aluminum or its alloys, to which a hydrophilic layer of at least one polymer containing basic and acidic groups is applied. This layer is followed by a further hydrophilic layer which contains at least one compound containing at least one phosphono group. In addition, the invention relates to a method of producing said carrier material and to photosensitive recording material for offset printing plates produced therewith.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 44 23 140 A 1**

⑤① Int. Cl.®:
G 03 F 7/09

②① Aktenzeichen: P 44 23 140.7
②② Anmeldetag: 1. 7. 94
④③ Offenlegungstag: 4. 1. 96

DE 44 23 140 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Brenk, Michael, Dr., 65197 Wiesbaden, DE; Eichhorn,
Mathias, Dr., 65527 Niedernhausen, DE; Elsässer,
Andreas, Dr., 65510 Idstein, DE

⑤④ Hydrophiliertes Trägermaterial und damit hergestelltes Aufzeichnungsmaterial

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, auf das eine hydrophile Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Gruppen aufgetragen ist. Auf diese Schicht folgt eine weitere hydrophile Schicht, die mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Phosphogruppe enthält. Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieses Trägermaterials sowie damit hergestelltes lichtempfindliches Aufzeichnungsmaterial für Offsetdruckplatten.

DE 44 23 140 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen mit einer hydrophilen Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Gruppen und ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, aus dem Offsetdruckplatten hergestellt werden können.

Trägermaterialien für Offsetdruckplatten werden mit einer lichtempfindlichen Schicht (Kopierschicht) versehen, mit deren Hilfe ein druckendes Bild auf photomechanischem Wege erzeugt wird. Nach der Herstellung des druckenden Bildes trägt der Schichtträger die druckenden Bildstellen und bildet zugleich an den bildfreien Stellen (Nichtbildstellen) den hydrophilen Bilduntergrund für den lithographischen Druckvorgang.

Als Basismaterial für derartige Schichtträger kommen Aluminium, Stahl, Kupfer, Messing oder Zink, aber auch Kunststofffolien oder Papier in Frage. Auf dem Druckplattengebiet haben sich Aluminium und seine Legierungen durchgesetzt. Die Oberfläche des Rohmaterials wird nach bekannten Methoden mechanisch, chemisch und/oder elektrochemisch aufgerauht und gegebenenfalls anodisch oxidiert. Solche Vorbehandlungen reichen jedoch für Schichtträger nicht aus, um folgenden Anforderungen gerecht zu werden:

- Die nach der Belichtung relativ löslichen Teile der lichtempfindlichen Schicht müssen während des Entwickelns leicht und rückstandsfrei vom Träger zu entfernen sein, um die hydrophilen Nichtbildstellen zu erzeugen. Eventuell auf dem Träger noch anhaftende Reste der Schicht sind als Farbschleier zu erkennen, da lichtempfindliche Schichten im allgemeinen intensiv gefärbt sind. Die Folge davon ist, daß die Druckplatte an diesen Stellen "tonen" kann.

- Die Druckplatten sind nach dem Belichten und Entwickeln häufig noch zu korrigieren, wobei unerwünschte Bildanteile abgelöst werden. Die dabei freigelegten Nichtbildbereiche sollen sich in Farbe und Helligkeit nicht von den durch den Entwickler freigelegten Nichtbildbereichen unterscheiden. Die gleichmäßige Helligkeit ist notwendig, um Meßgeräte einsetzen zu können, mit denen der Anteil der Fläche der Bildbereiche über den Helligkeitsunterschied zwischen Bild- und Nichtbildbereichen ermittelt wird.

Die unerwünschte Helligkeitsdifferenz zwischen einer durch Korrektur und einer während des normalen Entwicklungsvorgangs entstandenen Nichtbildstelle wird als Korrekturkontrast bezeichnet.

- Der in den Nichtbildstellen freigelegte Träger muß ausreichend hydrophil sein, um beim lithographischen Druckvorgang schnell und dauerhaft Wasser anzunehmen, das die fette Druckfarbe abstößt.

- Die lichtempfindliche Schicht vor bzw. der druckende Teil der Schicht nach der Belichtung darf sich nicht vom Trägermaterial ablösen.

Üblicherweise wird das Trägermaterial zusätzlich hydrophiliert, weil es sonst nicht genügend Wasser annimmt. Das Hydrophilierungsmittel muß auf die jeweilige lichtempfindliche Schicht abgestimmt sein, um unerwünschte Reaktionen zu vermeiden und die Haftung nicht zu beeinträchtigen.

Die bekannten Hydrophilierungsmethoden sind — abhängig von der lichtempfindlichen Schicht, den Entwicklerlösungen oder Korrekturmitteln — mit mehr oder weniger großen Nachteilen behaftet. So muß nach der Behandlung mit Alkalisilikaten, die zu guter Entwickelbarkeit und Hydrophilie führen, eine Verschlechterung der lichtempfindlichen Schichten nach längerer Lagerzeit hingenommen werden. Bei der Behandlung von Trägermaterialien mit wasserlöslichen Polymeren führt deren gute Löslichkeit — besonders in wäßrig-alkalischen Entwicklern, wie sie überwiegend zum Entwickeln von positiv arbeitenden Schichten verwendet werden — zur deutlichen Abschwächung der hydrophilierenden Wirkung. Bei Polymeren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, macht sich negativ bemerkbar, daß freie anionische Säurefunktionen mit den Diazokationen von negativ arbeitenden lichtempfindlichen Schichten in Wechselwirkung treten können, so daß nach dem Entwickeln auf den Nichtbildstellen ein deutlicher Farbschleier durch zurückgehaltene Diazoverbindungen erkennbar ist. Polymere Acrylsäurederivate sind nachteilig, weil sie in der Applikationsform, in der sie Farbschleier verhindern können, d. h. in einer Lösung von 0,1 bis 10 g/l, sehr viskos sind und ein Überschuß nur unter großen Anstrengungen von der Oberfläche des Trägers zu entfernen ist. Besonders anfällig für Farbschleierbildung sind hochlichtempfindliche Schichten, die für die Bebilderung mit Lasern eingesetzt werden (EP-A 0 364 735) und die ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und einem photoreduzierbaren Farbstoff, eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung und eine Metallocenverbindung als Photoinitiatoren enthalten. Es werden daher besonders hohe Anforderungen an das hydrophile Trägermaterial gestellt, damit an den Nichtbildstellen keine Bestandteile der Schicht zurückbleiben.

Aus der DE-C 11 34 093 (\approx US-A 3 276 868) und der US-A 4 153 461 ist es bekannt, das Trägermaterial mit Phosphonsäuren, insbesondere mit Polyvinylphosphonsäure oder Mischpolymeren von Vinylphosphonsäure mit Acrylsäure und Vinylacetat zu hydrophilieren. Erwähnt wird auch, daß Salze der Phosphonsäuren geeignet sind. Dies ist jedoch nicht näher spezifiziert.

In der EP-A 0 069 320 (\approx US-A 4 427 765) ist ein Verfahren zum Hydrophilieren eines Aluminiumträgermaterials für Flachdruckplatten beschrieben, in dem Salze von Polyvinylphosphonsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polyvinylmethylphosphinsäuren und anderen Polyvinylverbindungen mit mindestens zweiwertigen Metallkationen eingesetzt werden.

Gemäß der EP-A 0 190 643 wird das Trägermaterial mit einem Homopolymer aus Acrylamidoisobutylenphosphonsäure oder einem Copolymer aus Acrylamidoisobutylenphosphonsäure und Acrylamid oder mit einem Salz dieses Homo- oder Copolymers mit einem mindestens zweiwertigen Metallkation beschichtet. Die Beschichtung hat den Vorteil, daß die fertigen Druckplatten an den Nichtbildstellen eine gute Hydrophilie zeigen und einen

verminderten Farbschleier aufweisen.

Die EP-A 0 490 231 beschreibt die Behandlung von Druckplattenträgern mit Polyethylenimin, die Strukturelemente vom Typ $-(CH_2-CH_2-N(X)-)_n-$ enthalten oder mit Polyvinylaminen, die Strukturelemente vom Typ $-(CH_2-CH(NY^1Y^2)-)_n-$ enthalten, wobei X, Y¹ und Y² gegebenenfalls C-substituierte Sulfomethylgruppen oder Phosphonomethylgruppen sind. Aber auch mit diesem Verfahren werden noch keine optimalen Ergebnisse erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, Trägermaterialien für Offsetdruckplatten herzustellen, die

- sehr gute Hydrophilierungseigenschaften aufweisen,
- für alle lichtempfindliche Schichten gleichermaßen geeignet sind, ohne daß die lichtempfindliche Schicht bei längerer Lagerung durch Reaktionen mit dem Hydrophilierungsmittel beeinträchtigt wird, und
- eine sehr gute Haftung zu den druckenden Teilen der Schicht besitzen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen mit einer hydrophilen Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Gruppen, dadurch gekennzeichnet, daß auf die Schicht eine weitere hydrophile Schicht folgt, die mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Phosphonogruppe enthält.

Die basischen Gruppen in dem Polymer der ersten hydrophilen Schicht sind bevorzugt primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen, die sauren Gruppen sind bevorzugt Carboxy-, Phosphono- oder Sulfogruppen. Die sekundären und tertiären Aminogruppen können dabei auch Bestandteil der Polymerhauptkette sein. Besonders bevorzugt für diese erste hydrophile Schicht sind die in der EP-A 0 490 231 beschriebenen sulfomethylierten oder phosphonomethylierten Polyethylenimine und Polyvinylamine. Diese Polymere können zusätzlich Einheiten aus anderen Monomeren enthalten, z. B. Einheiten aus substituierten Aminoacrylaten, Vinylpyrrolidon oder Vinylimidazolen. Besonders bevorzugt sind auch Polymere mit Einheiten aus Dialkylaminoalkyl(meth)acrylat und (Meth)acrylsäure. Von diesen Polymeren hat sich besonders ein Terpolymer mit Einheiten aus Dimethylaminomethylmethacrylat, Ethylacrylat und Methacrylsäure bewährt. Die Polymere der ersten Schicht sind weder stark sauer noch stark alkalisch. Ihr pH-Wert liegt etwa im Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 4,5 bis 7,5.

Die für die weitere hydrophile Schicht verwendeten Verbindungen mit mindestens einer Phosphonogruppe sind dagegen deutlich sauer. Sie haben in wäßriger Lösung allgemein einen pH-Wert von weniger als 4, bevorzugt 1 bis 3. Bevorzugt sind diese Verbindungen ebenfalls polymer, wobei die in der US-A 4 153 461 beschriebene Polyvinylphosphonsäure besonders geeignet ist.

Die Abfolge der hydrophilierenden Schichten ist überraschenderweise für die Qualität des Produkts von entscheidender Bedeutung. Dafür gibt es keine nachgewiesene Erklärung, doch existieren hypothetische Vorstellungen. Man vermutet, daß die Schicht aus mindestens einem Polymer mit sauren und basischen Gruppen Adsorptionsplätze schafft, an die sich dann die Verbindung mit mindestens einer Phosphonogruppe in einem größeren Ausmaß anlagert als es ohne diese Aktivierung der Fall wäre. Das ist insofern plausibel, als sich mit verschiedenen oberflächensensitiven Methoden, wie Energy dispersive X-ray (EDX), Auger-Elektronen-Spektroskopie, Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) und Secondary ion mass spectroscopy (SIMS), nachweisen läßt, daß nur bei dieser Reihenfolge der Schichten eine besonders große Menge der Wirkstoffe auf die Oberfläche des Trägers aufzieht. Die hydrophilen Schichten können dabei durchgehend oder diskontinuierlich sein.

Teil der vorliegenden Erfindung ist schließlich auch ein Verfahren zur Herstellung der Trägermaterialien. Die beiden hydrophilierenden Schichten können durch Aufsprühen der entsprechenden Lösungen oder durch Eintauchen in solche Lösungen aufgebracht werden. Die Konzentration der hydrophilierenden Verbindungen in diesen Lösungen kann dabei in weiten Grenzen schwanken. Jedoch haben sich Lösungen mit einer Konzentration von jeweils 0,1 bis 50 g/l, bevorzugt von 0,3 bis 5 g/l, als besonders vorteilhaft erwiesen.

Nach dem Auftragen der ersten hydrophilen Schicht kann das Material zur Entfernung des überflüssigen Hydrophilierungsmittels abgespült werden. Eine Trocknung zwischen beiden Stufen ist nicht notwendig, schadet aber auch nicht. Die Beschichtung kann bei Temperaturen von 20 bis 95°C geschehen, doch werden Temperaturen von 30 bis 65°C bevorzugt. Das zu beschichtende Material wird im allgemeinen jeweils 1 s bis 5 min lang besprüht oder eingetaucht. Es ist nachteilig, wenn die Behandlungszeit kürzer als 1 s ist, aber nicht, wenn sie mehr als 5 min beträgt.

Die zweite hydrophile Schicht wird im allgemeinen in der gleichen Weise aufgetragen wie die erste. Die dazu verwendeten Sprüh- bzw. Tauchlösungen haben in etwa die gleiche Konzentration.

Nach den beiden Behandlungsschritten wird der beschichtete Träger zweckmäßig bei Temperaturen von 100 bis 130°C getrocknet.

Die Bestimmung des Gewichts der aufgetragenen hydrophilen Beschichtung ist problematisch, da bereits geringe Mengen des Produkts einen deutlichen hydrophilierenden Effekt zeigen. Die hydrophilierenden Mittel haften zudem relativ stark an der Oberfläche des Trägermaterials. Die aufgetragene Menge liegt jedoch in jedem Fall unter 0,5 mg/dm², insbesondere unter 0,25 mg/dm². Die Mindestmenge beträgt etwa 0,02 mg/dm². Die Mengenangaben gelten für jede der beiden Stufen einzeln.

Das modifizierte Polyethylenimin und das modifizierte Polyvinylamin sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in der EP-A 0 490 231 beschrieben. Sie werden allgemein aus Polyethylenimin und Polyvinylamin durch Phosphonomethylierung und/oder Sulfomethylierung hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Trägermaterialien können anschließend mit verschiedenen lichtempfindlichen Gemischen beschichtet werden. Grundsätzlich sind alle Gemische geeignet, die Schichten ergeben, die nach bildmäßi-

gem Belichten, nachfolgendem Entwickeln und/oder Fixieren ein positives oder negatives Bild ergeben. An den Nichtbildstellen behält das als Druckplatte geeignete Material seine ausgezeichnete Hydrophilie und läßt praktisch keinen Farbschleier mehr erkennen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger aus Aluminium oder seinen Legierungen und einer strahlungsempfindlichen Schicht, das dadurch gekennzeichnet ist, daß der Träger wie oben beschrieben hydrophiliert ist.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie in irgendeiner Weise einzuschränken. Darin werden die folgenden aufgerauten und anodisch oxidierten Druckplattenträger verwendet:

Typ 1

0,3 mm starkes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) wurde mit einer 2%igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70°C entfettet. Die elektrochemische Aufrauhung der Oberfläche erfolgte dann mit Wechselstrom in einem HNO₃ enthaltenden Elektrolyten. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 6 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 3,0 g/m².

Typ 2

0,3 mm starkes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0515) wurde mit einer 2%igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70°C entfettet. Die elektrochemische Aufrauhung der Oberfläche erfolgte mit Wechselstrom in einem Salzsäure enthaltenden Elektrolyten. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 6 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem schwefelsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 2,0 g/m².

Typ 3

0,2 mm dickes walzblankes Aluminium (DIN-Werkstoff Nr. 3.0255) wurde mit einer 2%igen wäßrigen NaOH-Beizlösung bei einer Temperatur von 50 bis 70°C entfettet und anschließend mit schneidenden Körnmitteln (z. B. Quarzmehl oder Aluminiumoxid) mechanisch aufgeraut. Der R_z-Wert der Oberflächenrauigkeit betrug danach 4 µm. Die anschließende anodische Oxidation wurde in einem phosphorsäurehaltigen Elektrolyten durchgeführt. Das Oxidschichtgewicht betrug etwa 0,9 g/m².

Typ 4

Dieser Träger entspricht dem des Typs 2, mit dem einzigen Unterschied, daß er bis zu einem Oxidschichtgewicht von 1,5 g/m² anodisch oxidiert wurde.

Die folgenden Beispiele zeigen die Vorteile des erfindungsgemäßen Trägermaterials. Die Hydrophilierungen A* bis D* gemäß Tabelle 1 wurden für die Vergleichsversuche verwendet, während das erfindungsgemäße Trägermaterial nach E hydrophiliert wurde.

Tabelle 1

Hydrophilierung	
A*	keine
B*	mit Polyvinylphosphonsäure (2 g/l bei 75 C, pH 2)
C*	mit N-Phosphonomethyl-Polyethylenimin (1 g/l bei 65 C, pH 4,5)
D*	zuerst B), dann C)
E	zuerst C), dann B)

Beispiel 1

Ein Träger vom Typ 2 wurde entsprechend Tabelle 1 hydrophiliert und mit einer positiv arbeitenden Diazoschicht bestehend aus 5,00 Gew.-% Kresol-Xylenol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53 783/53 240 und einem Gewichtsmittelwert nach GPC von 6000 (Polystyrol-Standard), 1,20 Gew.-% Ester aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxy-benzo-

phenon,

0,15 Gew.-% 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid,

0,05 Gew.-% Victoriareinblau (C.I. 44 045) und

ad 100 Gew.-% eines Lösemittelgemisches aus Methylethylketon und Propylenglykol-monomethylether (40/60) versehen. Der beschichtete Träger wurde 1 min bei 125°C getrocknet. Das Filmgewicht betrug 2,4 g/m². Auf die strahlungsempfindliche Schicht wurde dann eine Mattierungslösung (eine 20%-ige wäßrige Lösung eines Terpolymers aus Vinylsulfonsäure, Ethylacrylat und Styrol) elektrostatisch so aufgesprüht, daß die mittlere Höhe der Erhebungen 4 µm betrug.

Die Platten wurden in einem Vakuum-Kontaktkopierrahmen durch Evakuieren mit einer Testmontage kontaktiert, mit einer 5 kW-metallhalogenid-dotierten Quecksilberdampfampe im Abstand von 110 cm so belichtet, daß nach Entwicklung eine offene Stufe 4 im UGRA-Offset-Testkeil resultierte, was einer Hochbelichtung zur Filmkanteneliminierung entspricht.

Entwickelt wurde bei 20°C in einem Entwicklungsgerät (VA86 der Hoechst AG) mit einem Kaliumsilikat-Entwickler (Gesamtalkaligehalt 0,5 mol/l, Verhältnis K₂O:SiO₂ = 1:1,2, später als "Entwickler Typ 1" bezeichnet) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,4 m/min.

Untersucht wurde das Auftreten von Restschichtschleiern nach einer Entwicklerbelastung von 4 m² Aufzeichnungsmaterial (Bildanteil 25%) pro Liter Entwickler. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Beispiel 2

Ein Träger vom Typ 1 wurde gemäß Tabelle 1 hydrophiliert und mit einer umkehrbaren Positivschicht bestehend aus

4,80 Gew.-% Kresol-Xylenol-Formaldehyd-Novolakharz mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53 783/53 240 und einem Gewichtsmittelwert nach GPC von 6000 (Polystyrol-Standard),

1,05 Gew.-% Ester aus 3,4 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4,2',3',4'-Hexahydroxy-5,5'-dibenzoyldiphenylmethan,

0,05 Gew.-% 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,

0,10 Gew.-% Kristallviolett (C.I. 42 555),

1,00 Gew.-% Kieselsäurefüllstoff mit einer mittleren Korngröße von 3,9 µm,

0,10 Gew.-% Tensid auf Basis von Dimethylsiloxan- und Ethylenoxideinheiten und

ad 100 Gew.-% eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Propylenglykol-monomethylether (55/45) versehen. Der beschichtete Träger wurde 1 min bei 125°C getrocknet. Das Filmgewicht betrug 1,8 g/m². Danach wurde wie folgt weiterverarbeitet:

1. Belichten an einem Kopierrahmen wie in Beispiel 1 durch eine Testvorlage, 60 s,

2. Tempern bei 135°C in einem Durchlaufofen, 60 s,

3. Abkühlen mit Umluft, 10 s,

4. Ausbelichten ohne Vorlage mit UV-A-Leuchtstofflampen einer Strahlungsleistung von 240 Watt, 30 s in einem Durchlaufgerät,

5. Entwickeln in einem Gerät wie in Beispiel 1 bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,2 m/min.

Es wurde mit einem Natriumsilikatentwickler gemäß der DE-A 40 27 299 mit einem Gesamtalkaligehalt von 0,8 mol/l (Na₂O:SiO₂ = 1:1) und einem Gehalt an O,O'-Bis-carboxymethyl-polyethylenglykol-1000 von 0,6 Gew.-% (im folgenden als "Entwickler Typ 2" bezeichnet) entwickelt.

Untersucht wurde das Auftreten von Restschichtschleiern nach einer Entwicklerbelastung von 2 m² Aufzeichnungsmaterial (Bildanteil 25%) pro Liter Entwickler. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Beispiel 3

Ein Druckplattenträger des Typs 4 wurde den in der Tabelle 1 erwähnten vier verschiedenen Nachbehandlungen unterworfen und mit einer negativ arbeitenden Schicht folgender Zusammensetzung versehen:

2,5 Gew.-% eines Copolymeren aus Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Glycerinmonomethacrylat (20/30/50) mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 24 000 (GPC),

0,5 Gew.-% eines Diazoniumsalz-Polykondensationsproduktes aus 1 mol 4-Anilino-2-methoxy-benzoldiazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bismethoxymethyl-diphenylether, ausgefällt als Mesitylsulfonat,

0,09 Gew.-% Victoriareinblau FGA (Basic Blue 81),

0,07 Gew.-% Benzolphosphonsäure,

0,1 Gew.-% eines Kieselgelfüllstoffes mit einer mittleren Korngröße von 3 µm und

ad 100 Gew.-% eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und Ethylenglykol-monomethylether (40/60).

Die beschichteten Träger wurden im Trockenkanal bei 120°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht betrug 1,4 g/m². Die Reproduktionsschicht wurde 35 s lang unter einer Negativvorlage mit einer 5-kW-Metallhalogenidlampe belichtet und mit folgender Lösung bei 23°C in einer Entwicklungsmaschine mit Ausreibeelement bei 1,4 m/min entwickelt:

5 Gew.-% Natriumlaurylsulfat,

2 Gew.-% Phenoxyethanol,

1 Gew.-% Natriummetasilikat × 5H₂O und

92 Gew.-% Wasser

Untersucht wird das Auftreten von Restschichtschleiern nach einer Entwicklerbelastung von 4 m² pro Liter

Entwickler.

Auch hier erwies sich die Hydrophilierung E des erfindungsgemäßen Trägers als vorteilhafter.

Beispiel 4

Ein Träger vom Typ 3 wurde gemäß der Tabelle 1 hydrophiliert und mit folgender Lösung beschichtet:
 3,1 Gew.-% 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-1,3,4-oxadiazol,
 3,1 Gew.-% eines Copolymers aus Styrol und Maleinsäureanhydrid mit einem Erweichungspunkt von 210°C,
 0,02 Gew.-% Rhodamin FB (C.I. 45 170),
 ad 100 Gew.-% Ethylenglykol-monomethylether
 und anschließend in einem Durchlauf-Trockenofen bei 120°C getrocknet. Die Schicht wurde im Dunkeln mit
 einer Corona auf 450 V negativ aufgeladen, die aufgeladene Platte in einer Reprokamera bildmäßig belichtet und
 anschließend mit einem elektrophotographischen Suspensionsentwickler aus einer Dispersion von 0,6 Gew.-%
 Magnesiumsulfat und einer Lösung von 1,4 Gew.-% Pentaerythritarzester in 98 Gew.-% eines Isoparaffinge-
 misches mit einem Siedebereich von 185 bis 210°C entwickelt. Nach dem Entfernen der überschüssigen Entwick-
 lerflüssigkeit wurde der Toner fixiert und die Platte bei 24°C in einer Lösung aus
 10 Gew.-% Ethanolamin,
 10 Gew.-% Propylenglykol-monophenylether,
 2 Gew.-% K_2HPO_4 ,
 ad 100 Gew.-% Wasser
 bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,4 m/min entschichtet. Danach wurde die Platte mit einem kräfti-
 gen Wasserstrahl abgespült, um die Entschichterreste zu entfernen. Untersucht wurde das Auftreten von
 Restschichtschleier nach einer Entschichterbelastung von 10 m² pro Liter Entschichter bei einem Bildanteil von
 25%.

Beispiel 5

Ein Träger vom Typ 1 wurde gemäß der Tabelle 1 hydrophiliert und eine Lösung der folgenden Zusammenset-
 zung so aufgeschleudert, daß jeweils ein Schichtgewicht von 2,5 g/m² erhalten wurde:
 10,7 Gew.-% der in Beispiel 3 angegebenen Terpolymerlösung,
 5,3 Gew.-% Triethylenglykoldimethacrylat,
 0,15 Gew.-% Orasolblau (C.I. 50 315),
 0,15 Gew.-% Eosin, alkohollöslich (C.I. 46 386),
 0,11 Gew.-% 2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styryl-phenyl)-s-triazin,
 0,23 Gew.-% Dicyclopentadienyl-titan-bis-penta-fluorphenyl,
 42 Gew.-% Butanon und
 ad 100 Gew.-% Butylacetat.
 Die Platte wurde dann nach dem Trocknen mit einer Polyvinylalkoholschicht überzogen, belichtet und
 entwickelt.
 Die Aufzeichnungsmaterialien der Beispiele 1 bis 5 wurden densitometrisch (Auflichtdensitometer, Magenta
 bzw. Cyan-Filter) wie folgt bewertet:
 + kein Restschichtschleier, Densitometermeßwert < 0,01
 0 leichter Restschichtschleier, Densitometermeßwert 0,01 — 0,02
 — Restschichtschleier vorhanden, Densitometermeßwert > 0,02

Tabelle 2

Hydrophi- lierung	Bewertung der Beispiele				
	1	2	3	4	5
A*	—	—	—	—	—
B*	0	0	0	0	0
C*	0	0	0	0	0
D*	0	0	0	0	0
E	+	+	+	+	+

Beispiele und Vergleichsbeispiele

Mit den Beispielen 6 bis 34 (Tabelle 6/7) soll die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Träger über die gemäß

Tabelle 1, A bis D, hydrophilierten Träger der Vergleichsbeispiele V1 bis V52 gezeigt werden. Die Aufzeichnungsmaterialien, hergestellt nach den in den Tabellen angegebenen Bedingungen, wurden wie folgt untersucht:

1. Messung des Farbschleiers

Sowohl bei einer Probe des unbeschichteten Trägers als auch in den Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung wurde im Bereich des sichtbaren Lichtes die Reflexion der Nichtbildstellen gemessen. Dazu wurde das Zweikanalsimultanspektrometer MCS512 der Firma Datacolor benutzt. Mit den Meßergebnissen wurde nach CIE (Commission International de l'Eclairage, Publikation Nr. 15) die Helligkeit L^* der Trägeroberfläche berechnet. Einzelheiten dieser Rechnungen sind in den DIN-Normen 6174 (1979) und 5033 (1970) beschrieben. Im vorliegenden Falle wurde die Lichtart D65 verwendet und bei den Rechnungen abweichend von der Empfehlung durch CIE ein 2° -Beobachter zugrunde gelegt. Diese Helligkeit des unbeschichteten Trägermaterials ist in der Spalte 6 der folgenden Tabellen angegeben. In der Praxis fallen bei diesen Berechnungen automatisch auch die Farbmaßzahlen a^* und b^* an, die jedoch bei den hier relevanten Untersuchungen an Druckplattenträgern den Werten der Helligkeitsmaßzahl L^* parallel laufen und deshalb unberücksichtigt blieben. Nach diesen Berechnungen wurde die Differenz der Helligkeit vor der Beschichtung und in den Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung berechnet. Da die lichtempfindlichen Schichten in der Praxis dunkel eingefärbt sind (verglichen mit den hellgrauen Trägeroberflächen), würden sich unerwünschte Schichtreste als dunkler Schleier in den Nichtbildstellen bemerkbar machen. Die Helligkeit der Nichtbildstellen nach der Beschichtung, Belichtung und Entwicklung wäre geringer als die vor der Beschichtung. Bei der Differenzbildung resultierte ein positiver Zahlenwert dL^* , der umso größer wäre, je ausgeprägter der unerwünschte Farbschleier ist. Dieser Wert ist in Spalte 7 der Tabelle 3 angegeben.

Je nach der Übung des Beobachters und dessen Augenempfindlichkeit sind Farbschleier etwa ab einem Meßwert von 0,8 sichtbar. Sie stellen auf jeden Fall einen kosmetischen Fehler der Druckplatte dar und können schon deshalb zu Reklamationen durch die Käufer führen. Sollte der Farbschleier sehr intensiv werden, ist das ein Anzeichen für eine große Menge von Schichtresten in den Nichtbildstellen, die unter Umständen zum unerwünschten Mitdrucken (Tonen) führen können, besonders wenn, wie häufig erwünscht, wenig Feuchtmittel dosiert wird. Ein exakter Wert des Farbschleiers für diesen Fall läßt sich nicht angeben.

2. Messung des Korrekturkontrastes

Die Nichtbildstelle einer Druckplatte wurde mit einem handelsüblichen Korrekturmittel behandelt. Danach wurden die Helligkeiten gemessen, und zwar einmal im korrigierten und einmal im nicht korrigierten Bereich. Auch hier wurde die Differenz dL^* gebildet. Ist sie wesentlich verschieden von 0, hat das Korrekturmittel entweder noch Schichtreste von der Oberfläche ablösen können oder aber sogar die Oberfläche der Nichtbildstelle selbst angegriffen und beschädigt.

3. Bestimmung der Hydrophilie

Die Nichtbildstelle einer Druckplatte wurde über eine Handwalze aus Gummi mit Druckfarbe belegt, in Wasser gebracht und die Zeit gemessen, die das Wasser benötigte, um die Farbe von der Nichtbildstelle abzulösen. Diese Zeit darf bei einem gut hydrophilen Träger nicht über 30 s liegen.

Vergleichsbeispiele V1 bis V52

Träger der Typen 1 und 2 wurden anodisiert und 5 s lang in einem Tauchbad mit einer wäßrigen Lösung einer Polyvinylphosphonsäure behandelt. Die Bedingungen sind in der Tabelle 3 angegeben. Nach der Behandlung mit Polyvinylphosphonsäure wurden die Platten mit der in Beispiel 1 angegebenen Lösung beschichtet, belichtet und mit einem Entwickler der Typen 1 oder 2 in dem genannten Entwicklungsgerät VA86 entwickelt.

Tabelle 3

Nr.	Träger	Entwickler	Temperatur	Konzentration	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	Typ	Typ	°C	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
V 1	1	1	40	2,0	77,83	1,13	1,49	
V 2	1	1	50	2,0	77,87	0,70	1,43	
V 3	1	1	60	2,0	77,28	0,16	1,08	
V 4	1	1	40	5,0	77,95	2,15	2,01	
V 5	1	1	50	5,0	77,87	1,36	1,49	
V 6	1	1	60	5,0	77,87	1,04	1,54	
V 7	1	2	40	5,0	77,84	2,14	1,94	15
V 8	1	2	50	5,0	78,00	1,96	2,01	15
V 9	1	2	60	5,0	77,49	0,81	1,51	5
V10	2	1	40	5,0	79,10	3,46	2,81	15
V11	2	1	50	5,0	79,02	2,21	1,91	15
V12	2	1	60	5,0	78,94	2,30	2,22	5

Tabelle 3 zeigt, daß die nicht erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten in den Nichtbildstellen zwar eine ausreichend gute Hydrophilie haben (soweit sie bestimmt wurde), aber entweder einen deutlichen Farbschleier aufweisen oder aber einen Angriff durch das Korrekturmittel erleiden, der zu einer Verfärbung in den Nichtbildstellen führt, oder beide Erscheinungen. Obwohl zwei verschiedene Trägertypen zum Einsatz kamen und zwei verschiedene Entwickler benutzt wurden, ist keine der in der Tabelle genannten Kombinationen in der Lage, in allen Eigenschaften gute Ergebnisse zu zeigen.

Die Aufzeichnungsmaterialien gemäß Tabelle 4 wurden mit einem Träger des Typs 2 produziert und gemäß EP-A 0 490 231 mit einem phosphonomethylierten Polyimin behandelt. Dieses Polymer hatte eine Molmasse von etwa 80 000.

Tabelle 4

Nr.	Tem- pera- tur	Kon- zen- tra- tion	Hel- lig- keit	Farb- schleier	Korrektur- kon- trast	Hydro- philie
	°C	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
V13	22	2,0	78,93	2,08	1,75	5
V14	30	2,0	78,94	0,96	1,28	15
V15	40	2,0	78,95	0,86	1,13	5
V16	50	2,0	79,02	0,53	0,80	5
V17	60	2,0	79,00	0,41	0,76	5
V18	22	1,0	78,97	2,31	1,88	5
V19	30	1,0	79,01	0,67	0,96	5
V20	40	1,0	78,44	0,57	1,08	5
V21	50	1,0	79,00	0,51	0,62	15
V22	60	1,0	78,96	0,25	0,57	15
V23	22	0,5	79,05	2,06	0,98	5
V24	30	0,5	79,02	1,20	0,95	5
V25	40	0,5	79,00	1,09	0,36	5
V26	50	0,5	78,96	0,12	0,46	5
V27	60	0,5	78,93	0,12	1,40	5
V28	22	0,2	78,98	2,67	1,89	5
V29	30	0,2	79,05	2,53	1,74	5
V30	40	0,2	78,97	2,88	1,83	15
V31	50	0,2	79,01	2,53	1,66	5
V32	60	0,2	78,92	2,58	1,35	5

Bei diesen Druckplatten, die alle in den Nichtbildbereichen eine gute Hydrophilie zeigen, sind die Meßwerte für den Farbschleier und/oder den Korrekturkontrast unbefriedigend. Zwar weist V26 gute Werte auf, fügt sich jedoch nicht in den Gang der anderen Proben ein und muß deshalb als Ausreißer gewertet werden. Diese Art der Trägerbehandlung kann nicht statistisch kontrolliert durchgeführt werden und ist für einen sicheren Produktionsprozeß nicht geeignet.

Das gleiche gilt für die Vergleichsbeispiele der Tabelle 5. Hier wurden Träger des Typs 2 nacheinander zuerst mit einer Lösung von Polyvinylphosphonsäure in Wasser und — nach einem Spülschritt — mit einer Lösung des oben erwähnten phosphonomethylierten Polyimins behandelt. In beiden Bädern betrug die Tauchzeit 5 s. Die in der Tabelle angegebene Konzentration 1 ist die Konzentration der Polyvinylphosphonsäure, die Konzentration 2 ist die des phosphonomethylierten Polyimins.

Auch hier sind die Werte des Farbschleiers und die des Korrekturkontrastes im allgemeinen zu hoch. Es gibt zwar auch hier einige gute Ergebnisse (V34, V36 und V38) und bei einigen Paaren ist bei höheren Temperaturen eine Tendenz zur Verbesserung festzustellen, doch gilt das nicht immer zuverlässig. Deshalb ist diese Art der Trägerbehandlung für die sichere Führung eines Produktionsprozesses nicht geeignet.

Tabelle 5

Nr.	Tem- pera- tur	Kon- zen- tra- tion 1	Kon- zen- tra- tion 2	Hel- lig- keit	Farb- schleier	Korre- tur- kon- trast	Hydro- philie
	°C	g/l	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
V33	40	2,2	2,0	78,94	0,62	0,98	15
V34	60	2,2	2,0	78,98	-0,08	1,46	5
V35	40	2,2	1,0	79,20	0,83	1,00	5
V36	60	2,2	1,0	79,07	-0,03	1,45	5
V37	40	2,2	0,5	79,10	1,28	1,44	5
V38	60	2,2	0,5	79,09	0,01	0,52	5
V39	40	2,2	0,2	79,19	2,15	2,15	5
V40	60	2,2	0,2	78,97	0,66	1,17	5
V41	40	2,2	0,1	79,17	2,19	2,19	5
V42	60	2,2	0,1	78,63	1,56	1,84	5
V43	40	1,0	10,0	78,83	0,25	1,14	15
V44	60	1,0	10,0	78,93	0,23	0,93	15
V45	40	0,5	5,0	78,98	3,07	2,59	5
V46	60	0,5	5,0	78,97	2,41	2,67	5
V47	40	0,2	0,5	79,08	2,00	1,28	5
V48	60	0,2	0,5	79,02	1,36	0,53	5
V49	40	0,1	0,2	78,99	1,94	1,19	5
V50	60	0,1	0,2	79,07	2,65	1,53	15
V51	40	0,1	0,1	79,16	3,17	2,91	5
V52	60	0,1	0,1	79,11	3,03	2,47	5

Beispiele 6 bis 34

Träger des Typs 2 in Tabelle 6 und des Typs 4 in Tabelle 7 wurden zunächst in eine wäßrige Lösung des phosphonomethylierten Polyimins und dann — nach einem Spülschritt — 5 s lang in eine wäßrige Lösung von Polyvinylphosphonsäure getaucht. Tauchzeiten bis zu einigen Minuten haben den gleichen Effekt. Es muß jedoch eine Mindesttauchzeit von 1 s pro Bad eingehalten werden.

Tabelle 6

Nr.	Tem- pera- tur	Kon- zen- tra- tion 1	Kon- zen- tra- tion 2	Hel- lig- keit	Farb- schleier	Korrektur- kon- trast	Hydro- philie
	°C	g/l	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
6	40	3,94	4,00	77,85	-0,35	0,05	15
7	50	3,94	4,00	77,51	-0,74	0,00	5
8	60	3,94	4,00	77,53	-0,61	0,07	5
9	40	2,63	2,00	77,54	-0,13	0,33	5
10	50	2,63	2,00	77,62	-0,44	0,23	5
11	60	2,63	2,00	77,56	-0,66	0,00	5
12	40	1,32	1,00	77,65	-0,02	0,47	5
13	50	1,32	1,00	77,72	0,09	0,41	5
14	60	1,32	1,00	77,62	-0,48	0,11	5
15	40	0,53	0,25	77,87	0,26	0,56	5
16	50	0,53	0,25	77,88	-0,04	0,27	5
17	60	0,53	0,25	77,85	-0,12	0,21	5
18	40	0,20	4,00	77,62	0,10	0,69	15
19	50	0,20	4,00	77,83	0,33	0,82	15
20	60	0,20	4,00	77,85	-0,09	0,60	15

Tabelle 7

Nr.	Temperatur	Konzentration 1	Konzentration 2	Helligkeit	Farbschleier	Korrekturkontrast	Hydrophilie
	°C	g/l	g/l	L*	dL*1	dL*2	s
21	40	0,50	4,00	79,05	0,99	0,71	5
22	50	0,50	4,00	79,10	0,60	0,31	5
23	60	0,50	4,00	79,04	0,40	0,30	5
24	40	0,50	2,00	79,11	0,55	0,34	5
25	50	0,50	2,00	79,09	0,38	0,14	5
26	60	0,50	2,00	79,15	0,31	0,08	5
27	40	1,00	2,20	79,28	0,22	0,55	5
28	50	1,00	2,20	79,31	0,29	0,53	5
29	60	1,00	2,20	79,29	0,25	0,50	5
30	40	0,50	2,20	79,40	0,45	0,44	5
31	50	0,50	2,20	79,41	0,33	0,34	5
32	60	0,50	2,20	79,39	0,18	0,40	5
33	50	0,20	2,20	79,32	0,72	0,74	5
34	60	0,20	2,20	79,36	0,81	0,72	5

Man erkennt, daß in allen Fällen gute Werte für Farbschleier und Korrekturkontraste erreicht werden. Negative Zahlenwerte bedeuten, daß beim Entwicklungsvorgang nicht nur die lichtempfindliche Schicht entfernt, sondern die Oberfläche des Trägers noch zusätzlich gereinigt wurde, was als positiv anzusehen ist. Die Hydrophilie ist so gut wie in den anderen Fällen auch.

Patentansprüche

1. Mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisch oxidiertes Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen, auf das eine hydrophile Schicht aus mindestens einem Polymer mit basischen und sauren Gruppen aufgetragen ist, dadurch gekennzeichnet, daß auf diese Schicht eine weitere hydrophile Schicht folgt, die mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Phosphonogruppe enthält.
2. Trägermaterial gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die basischen Gruppen in dem Polymer, das basische und saure Gruppen enthält, primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppen und die sauren Gruppen Carboxy-, Phosphono- oder Sulfogruppen sind.
3. Trägermaterial gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer mit basischen und sauren Gruppen einen pH-Wert im Bereich von 4 bis 9, vorzugsweise 4,5 bis 7,5, hat.
4. Trägermaterial gemäß einem der mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in der weiteren hydrophilen Schicht enthaltenen Verbindung mit mindestens einer Phosphonogruppe ein Polymer ist, bevorzugt Polyvinylphosphonsäure.
5. Verfahren zur Herstellung des Trägermaterials gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf das aufgerauhte und gegebenenfalls anodisch oxidierte Trägermaterial aus Aluminium oder seinen Legierungen erst eine hydrophile Schicht mindestens eines Polymers mit basischen und sauren Gruppen und dann eine weitere hydrophile Schicht, die eine Verbindung mit mindestens einer Phosphonogruppe enthält, aufgebracht wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Schichten jeweils durch Aufsprühen einer wäßrigen Lösung oder Eintauchen in eine wäßrige Lösung aufgebracht werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrigen Lösungen der hydrophi-

lierenden Verbindungen jeweils eine Konzentration von 0,1 bis 50 g/l, bevorzugt von 0,3 bis 5 g/l, haben.
8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen Schichten bei Temperaturen von 20 bis 95°C, bevorzugt von 30 bis 65°C, aufgebracht werden.
9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägermaterial nach dem Aufbringen der beiden Hydrophilierungsschichten bei Temperaturen von 100 bis 130°C getrocknet wird.
10. Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger aus Aluminium oder seinen Legierungen und einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 hydrophiliert ist.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.